New Journal of Chemistry

Supporting Information

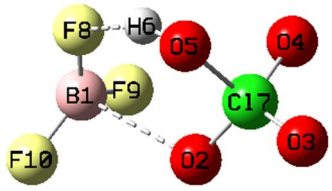
Clustering of $HClO_4$ with Brønsted (H_2SO_4, $HClO_4$, HNO_3) and Lewis acids BX_3 (X=H, F, Cl, Br, OH): A DFT study

Younes Valadbeigi[†*] and Theo Kurtén[‡*]

[†]Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

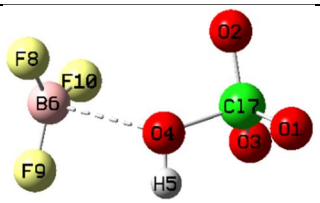
[‡]Institute for Atmospheric and Earth System Research/Chemistry, University of Helsinki, PO Box 55 (A. I. Virtasen Aukio 1), FI-00014 Helsinki, Finland.

Content Page



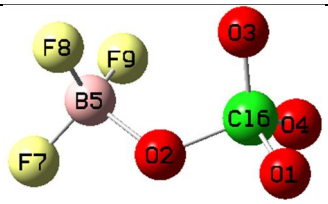
$(BF_3)HClO_4$-a

0.0 (ωB97xD)
0.0 (MP2)
0.0 (CCSD(T))



$(BF_3)HClO_4$-b

2.3 (ωB97xD)
1.2 (MP2)
2.5 (CCSD(T))



$(BF_3)ClO_4^-$

Geometry	ωB97xD	MP2	Geometry	ωB97xD	MP2	Geometry	ωB97xD	MP2
B1-F8	1.347	1.358	B6-F8	1.324	1.337	B5-F7	1.394	1.406
B1-F10	1.319	1.332	B6-F9	1.332	1.346	B5-F8	1.389	1.402
F8-H6	1.970	2.021	F9-H5	2.788	2.723	B5-O2	1.590	1.589
O5-H6	0.978	0.984	O4-H5	0.973	0.982	O1-Cl6	1.478	1.481
O5-Cl7	1.678	1.712	O4-Cl7	1.708	1.773	O2-Cl6	1.596	1.615
O2-Cl7	1.477	1.481	O1-Cl7	1.463	1.466	O3-Cl6	1.475	1.477
B1-O2	2.562	2.485	B6-O4	2.620	2.398	<B5-O2-Cl6	120.8	118.3
<O5-H6-F8	153.9	150.8	<H5-O4-B6	105.0	107.1	<F7-B5-O2	100.7	100.9

Figure S1. Comparison of relative energies of the isomers $(BF_3)HClO_4$-a and $(BF_3)HClO_4$-b computed by ωB97xD, MP2, and CCSD(T) and their geometries obtained by ωB97xD and MP2. The CCSD(T) energies have been obtained by single point calculations on the MP2-optimized structures. The basis set aug-cc-pVDZ was used for all calculations. The relative energies, bond lengths, and angles are in kcal mol^{-1}, Å, and degree, respectively.

Table S1a. The calculated relative abundance of $(HClO_4)_n$ clusters at different pressure of $HClO_4$ and 298 K.

Pressure (atm)	%$HClO_4$	%$(HClO_4)_2$	%$(HClO_4)_3$	%$(HClO_4)_4$
10^{-12}	~100	3.57×10^{-12}	1.3887×10^{-26}	2.0969×10^{-42}
10^{-11}	~100	3.57×10^{-11}	1.3887×10^{-24}	2.0969×10^{-39}
10^{-10}	~100	3.57×10^{-10}	1.3887×10^{-22}	2.0969×10^{-36}
10^{-9}	~100	3.57×10^{-9}	1.3887×10^{-20}	2.0969×10^{-33}
10^{-8}	~100	3.57×10^{-8}	1.3887×10^{-18}	2.0969×10^{-30}
10^{-7}	~100	3.57×10^{-7}	1.3887×10^{-16}	2.0969×10^{-27}
10^{-6}	99.9999	3.5699×10^{-6}	1.3887×10^{-14}	2.0969×10^{-24}
10^{-5}	99.9999	3.5699×10^{-5}	1.3887×10^{-12}	2.0969×10^{-21}
10^{-4}	99.9996	3.5699×10^{-4}	1.3887×10^{-10}	2.0969×10^{-18}
10^{-3}	99.9964	3.5698×10^{-3}	1.3886×10^{-8}	2.0969×10^{-15}
10^{-2}	99.9643	0.03568	1.3882×10^{-6}	2.0962×10^{-12}
10^{-1}	99.6441	0.35573	1.3837×10^{-4}	2.0895×10^{-9}
1	96.5401	3.4464	0.0134	2.0244×10^{-6}

Table S1b. The calculated relative abundance of $(HClO_4)_n$ clusters at different pressure of $HClO_4$ and 200 K.

Pressure (atm)	%$HClO_4$	%$(HClO_4)_2$	%$(HClO_4)_3$	%$(HClO_4)_4$
10^{-12}	~100	9.2622×10^{-9}	9.2129×10^{-21}	1.6893×10^{-34}
10^{-11}	~100	9.2622×10^{-8}	9.2129×10^{-19}	1.6893×10^{-31}
10^{-10}	~100	9.2622×10^{-7}	9.2129×10^{-17}	1.6893×10^{-28}
10^{-9}	~100	9.2622×10^{-6}	9.2129×10^{-15}	1.6893×10^{-25}
10^{-8}	99.9999	9.2622×10^{-5}	9.2129×10^{-13}	1.6893×10^{-22}
10^{-7}	99.9991	9.2621×10^{-4}	9.2128×10^{-11}	1.6893×10^{-19}
10^{-6}	99.9907	9.2613×10^{-3}	9.2120×10^{-9}	1.6892×10^{-16}
10^{-5}	99.9074	9.2536×10^{-2}	9.2043×10^{-7}	1.6877×10^{-13}
10^{-4}	99.0822	0.91772	9.1283×10^{-5}	1.6738×10^{-10}
10^{-3}	91.5229	8.4770	8.4319×10^{-3}	1.5461×10^{-7}
10^{-2}	51.9149	48.0847	0.47828	8.7703×10^{-5}
10^{-1}	9.7425	90.2375	8.9757	1.6458×10^{-2}
1	1.0488	97.1421	96.6250	1.7717

Table S2. The calculated values ΔH and ΔG for formation of the conjugated bases $(HClO_4)_{1\text{-}3}ClO_4^-$ in gas phase and at 298 K.

reaction	ΔH (kcal mol^{-1})	ΔG (kcal mol^{-1})
$HClO_4 + ClO_4^- \rightarrow (HClO_4)ClO_4^-$	-26.2	-15.6
$HClO_4 + (HClO_4)ClO_4^- \rightarrow (HClO_4)_2ClO_4^-$-a	-34.0	-10.0
$HClO_4 + (HClO_4)ClO_4^- \rightarrow (HClO_4)_2ClO_4^-$-b	-17.0	-10.7
$HClO_4 + (HClO_4)_2ClO_4^-$-a $\rightarrow (HClO_4)_3ClO_4^-$-a	-10.6	0.8
$HClO_4 + (HClO_4)_2ClO_4^-$-a $\rightarrow (HClO_4)_3ClO_4^-$-b	-13.4	-4.1
$HClO_4 + (HClO_4)_2ClO_4^-$-a $\rightarrow (HClO_4)_3ClO_4^-$-c	-11.3	0.6
$HClO_4 + (HClO_4)_2ClO_4^-$-b $\rightarrow (HClO_4)_3ClO_4^-$-a	-10.8	1.5
$HClO_4 + (HClO_4)_2ClO_4^-$-b $\rightarrow (HClO_4)_3ClO_4^-$-b	-13.6	-3.4
$HClO_4 + (HClO_4)_2ClO_4^-$-b $\rightarrow (HClO_4)_3ClO_4^-$-c	-11.5	1.3

Table S3a. The calculated relative abundance of $(H_2SO_4)_nHClO_4$ clusters at different pressure of H_2SO_4 and 298 K.

Pressure (atm)	$\%HClO_4$	$\%(H_2SO_4)HClO_4$	$\%(H_2SO_4)_2HClO_4$	$\%(H_2SO_4)_3HClO_4$
10^{-12}	~100	1.53×10^{-9}	4.5747×10^{-19}	5.4896×10^{-27}
10^{-11}	~100	1.53×10^{-8}	4.5747×10^{-17}	5.4896×10^{-24}
10^{-10}	99.9999	1.5299×10^{-7}	4.5746×10^{-15}	5.4896×10^{-21}
10^{-9}	99.9999	1.5299×10^{-6}	4.5746×10^{-13}	5.4896×10^{-18}
10^{-8}	99.9999	1.5299×10^{-5}	4.5746×10^{-11}	5.4896×10^{-15}
10^{-7}	99.9998	1.5299×10^{-4}	4.5746×10^{-9}	5.4896×10^{-12}
10^{-6}	99.9984	1.5299×10^{-3}	4.5746×10^{-7}	5.4895×10^{-9}
10^{-5}	99.9846	0.01529	4.5739×10^{-5}	5.4887×10^{-6}
10^{-4}	99.8372	0.15275	4.5672×10^{-3}	5.4807×10^{-3}
10^{-3}	93.0431	1.4235	0.4256	5.1077
10^{-2}	1.7696	0.2707	0.8095	97.1499
10^{-1}	1.8200×10^{-3}	2.7846×10^{-3}	0.0832	99.9121
1	1.8214×10^{-6}	2.7868×10^{-5}	8.3326×10^{-3}	99.9916

Table S3b. The calculated relative abundance of $(H_2SO_4)_nHClO_4$ clusters at different pressure of H_2SO_4 and 200 K.

Pressure (atm)	$\%HClO_4$	$\%(H_2SO_4)HClO_4$	$\%(H_2SO_4)_2HClO_4$	$\%(H_2SO_4)_3HClO_4$
10^{-12}	99.9999	1.7857×10^{-4}	1.1122×10^{-8}	8.1518×10^{-11}
10^{-11}	99.9982	1.7857×10^{-3}	1.1122×10^{-6}	8.1517×10^{-8}
10^{-10}	99.9819	1.7854×10^{-2}	1.1120×10^{-4}	8.1503×10^{-5}
10^{-9}	99.7295	0.17809	1.1092×10^{-2}	8.1297×10^{-2}
10^{-8}	54.2251	0.9683	0.6031	44.2034
10^{-7}	0.1223	0.02184	0.13606	99.7197
10^{-6}	1.2265×10^{-4}	2.1903×10^{-4}	1.3642×10^{-2}	99.9860
10^{-5}	1.2267×10^{-7}	2.1905×10^{-6}	1.3643×10^{-3}	99.9986
10^{-4}	1.2267×10^{-10}	2.1906×10^{-8}	1.3644×10^{-4}	99.9998
10^{-3}	1.2267×10^{-13}	2.1906×10^{-10}	1.3644×10^{-5}	99.9999
10^{-2}	1.2267×10^{-16}	2.1906×10^{-12}	1.3644×10^{-6}	99.9999
10^{-1}	1.2267×10^{-19}	2.1906×10^{-14}	1.3644×10^{-7}	~100
1	1.2267×10^{-22}	2.1906×10^{-16}	1.3644×10^{-8}	~100

Table S4a. The calculated relative abundance of $(HNO_3)_nHClO_4$ clusters at different pressure of HNO_3 and 298 K.

Pressure (atm)	%$HClO_4$	%(HNO_3)$HClO_4$	%(HNO_3)$_2HClO_4$	%(HNO_3)$_3HClO_4$
10^{-12}	~100	6.69×10^{-12}	6.3889×10^{-26}	1.6547×10^{-38}
10^{-11}	~100	6.69×10^{-11}	6.3889×10^{-24}	1.6547×10^{-35}
10^{-10}	~100	6.69×10^{-10}	6.3889×10^{-22}	1.6547×10^{-32}
10^{-9}	~100	6.69×10^{-9}	6.3889×10^{-20}	1.6547×10^{-29}
10^{-8}	~100	6.69×10^{-8}	6.3889×10^{-18}	1.6547×10^{-26}
10^{-7}	~100	6.6899×10^{-7}	6.3889×10^{-16}	1.6547×10^{-23}
10^{-6}	99.9999	6.6899×10^{-6}	6.3889×10^{-14}	1.6547×10^{-20}
10^{-5}	99.9999	6.6899×10^{-5}	6.3889×10^{-12}	1.6547×10^{-17}
10^{-4}	99.9993	6.6899×10^{-4}	6.3889×10^{-10}	1.6547×10^{-14}
10^{-3}	99.9933	6.6895×10^{-3}	6.3885×10^{-8}	1.6546×10^{-11}
10^{-2}	99.9331	6.6855×10^{-2}	6.3846×10^{-6}	1.6536×10^{-8}
10^{-1}	99.3347	0.6645	6.3464×10^{-4}	1.6437×10^{-5}
1	93.6588	6.2657	5.9838×10^{-2}	1.5498×10^{-2}

Table S4b. The calculated relative abundance of $(HNO_3)_nHClO_4$ clusters at different pressure of HNO_3 and 200 K.

Pressure (atm)	%$HClO_4$	%(HNO_3)$HClO_4$	%(HNO_3)$_2HClO_4$	%(HNO_3)$_3HClO_4$
10^{-12}	~100	1.1475×10^{-8}	8.7993×10^{-21}	1.8562×10^{-30}
10^{-11}	~100	1.1475×10^{-7}	8.7993×10^{-19}	1.8562×10^{-27}
10^{-10}	~100	1.1475×10^{-6}	8.7993×10^{-17}	1.8562×10^{-24}
10^{-9}	~100	1.1475×10^{-5}	8.7993×10^{-15}	1.8562×10^{-21}
10^{-8}	99.9999	1.1475×10^{-4}	8.7993×10^{-13}	1.8562×10^{-18}
10^{-7}	99.9988	1.1475×10^{-3}	8.7992×10^{-11}	1.8562×10^{-15}
10^{-6}	99.9885	1.1474×10^{-2}	8.7983×10^{-9}	1.8560×10^{-12}
10^{-5}	99.8853	0.11462	8.7892×10^{-7}	1.8541×10^{-9}
10^{-4}	98.8643	1.1345	8.6995×10^{-5}	1.8351×10^{-6}
10^{-3}	89.6969	10.2935	7.8927×10^{-3}	1.6650×10^{-3}
10^{-2}	45.9751	52.7638	0.40457	0.85347
10^{-1}	3.1329	35.9537	2.7568	58.1564
1	5.3256×10^{-3}	0.6115	0.4688	98.9142

Table S5. The calculated values ΔH and ΔG for formation of the conjugated bases $(H_2SO_4)_{1\text{-}3}ClO_4^-$ and $(HNO_3)_{1\text{-}3}ClO_4^-$ in gas phase and at 298 K.

reaction	ΔH (kcal mol^{-1})	ΔG (kcal mol^{-1})
$H_2SO_4 + ClO_4^- \rightarrow (H_2SO_4)ClO_4^-$-a	-31.8	-20.4
$H_2SO_4 + ClO_4^- \rightarrow (H_2SO_4)ClO_4^-$-b	-30.1	-19.7
$H_2SO_4 + (H_2SO_4)ClO_4^-$-a $\rightarrow (H_2SO_4)_2ClO_4^-$-a	-20.0	-7.4
$H_2SO_4 + (H_2SO_4)ClO_4^-$-a $\rightarrow (H_2SO_4)_2ClO_4^-$-b	-18.6	-7.5
$H_2SO_4 + (H_2SO_4)ClO_4^-$-a $\rightarrow (H_2SO_4)_2ClO_4^-$-c	-23.2	-12.4
$H_2SO_4 + (H_2SO_4)ClO_4^-$-a $\rightarrow (H_2SO_4)_2ClO_4^-$-d	-20.9	-10.9
$H_2SO_4 + (H_2SO_4)ClO_4^-$-a $\rightarrow (H_2SO_4)_2ClO_4^-$-e	-22.7	-11.8
$H_2SO_4 + (H_2SO_4)_2ClO_4^-$-c $\rightarrow (H_2SO_4)_3ClO_4^-$-a	-16.7	-6.5
$H_2SO_4 + (H_2SO_4)_2ClO_4^-$-c $\rightarrow (H_2SO_4)_3ClO_4^-$-b	-17.2	-4.0
$H_2SO_4 + (H_2SO_4)_2ClO_4^-$-c $\rightarrow (H_2SO_4)_3ClO_4^-$-c	-17.6	-3.4
$H_2SO_4 + (H_2SO_4)_2ClO_4^-$-c $\rightarrow (H_2SO_4)_3ClO_4^-$-d	-19.3	-5.2
$H_2SO_4 + (H_2SO_4)_2ClO_4^-$-c $\rightarrow (H_2SO_4)_3ClO_4^-$-e	-17.9	-5.3
$H_2SO_4 + (H_2SO_4)_2ClO_4^-$-c $\rightarrow (H_2SO_4)_3ClO_4^-$-f	-20.8	-7.1
$H_2SO_4 + (H_2SO_4)_2ClO_4^-$-c $\rightarrow (H_2SO_4)_3ClO_4^-$-g	-11.9	0.9
$H_2SO_4 + (H_2SO_4)_2ClO_4^-$-c $\rightarrow (H_2SO_4)_3ClO_4^-$-h	-7.6	5.5
$HNO_3 + ClO_4^- \rightarrow (HNO_3)ClO_4^-$	-20.8	-12.4
$HNO_3 + (HNO_3)ClO_4^- \rightarrow (HNO_3)_2ClO_4^-$-a	-15.6	-6.5
$HNO_3 + (HNO_3)ClO_4^- \rightarrow (HNO_3)_2ClO_4^-$-b	-13.5	-4.8
$HNO_3 + (HNO_3)_2ClO_4^-$-a $\rightarrow (HNO_3)_3ClO_4^-$-a	-11.6	-2.3
$HNO_3 + (HNO_3)_2ClO_4^-$-a $\rightarrow (HNO_3)_3ClO_4^-$-b	-11.5	-2.0
$HNO_3 + (HNO_3)_2ClO_4^-$-a $\rightarrow (HNO_3)_3ClO_4^-$-c	-8.3	2.6
$HNO_3 + (HNO_3)_2ClO_4^-$-a $\rightarrow (HNO_3)_3ClO_4^-$-d	-7.0	3.9

Table S6. The calculated values of $\rho(r)$, $\nabla^2\rho$, $G(r)$ and $V(r)$ at the bond critical point (BCP) for interaction of $HClO_4$ and BX_3.

Compound	bond	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$G(r)$	$V(r)$
$(BH_3)HClO_4$-a	H3-H9	0.039624	0.069063	0.022123	-0.026981
$(BH_3)HClO_4$-a	B1-O5	0.064550	0.162759	0.077793	-0.114896
$(BH_3)HClO_4$-b	B6-O4	0.065621	0.108933	0.061258	-0.095283
$(BH_3)ClO_4^-$	B5-O2	0.087478	0.476485	0.158603	-0.198085
$(BF_3)HClO_4$-a	F8-H6	0.019318	0.070600	0.016680	-0.015711
$(BF_3)HClO_4$-a	F8-O2	0.014527	0.046764	0.044617	-0.011544
$(BF_3)HClO_4$-b	F9-O4	0.013332	0.045344	0.010947	-0.010559
$(BF_3)ClO_4^-$	B5-O2	0.107553	0.340022	0.153674	-0.222343
$(BCl_3)HClO_4$-a	Cl9-H6	0.014827	0.040783	0.009002	-0.007809
$(BCl_3)HClO_4$-a	Cl9-O2	0.005983	0.020207	0.004221	-0.003391
$(BCl_3)HClO_4$-b	Cl9-O2	0.002224	0.008688	0.001658	-0.001144
$(BCl_3)HClO_4$-b	Cl9-O3	0.002782	0.010021	0.001981	-0.001455
$(BCl_3)HClO_4$-b	Cl10-O4	0.006799	0.022445	0.004771	-0.003930
$(BCl_3)ClO_4^-$	B5-O2	0.128271	0.524358	0.207038	-0.282986
$(BBr_3)HClO_4$-a	Br8-H6	0.013704	0.032488	0.007442	-0.006761
$(BBr_3)HClO_4$-a	Br8-O2	0.004951	0.015818	0.003251	-0.002546
$(BBr_3)HClO_4$-b	Br9-O3	0.003487	0.011232	0.002301	-0.001793
$(BBr_3)HClO_4$-b	Br8-O4	0.006453	0.020944	0.004351	-0.003466
$(BBr_3)ClO_4^-$	Br7-O3	0.008572	0.028126	0.006249	-0.005467
$(BBr_3)ClO_4^-$	B5-O2	0.134829	0.598452	0.226813	-0.304013

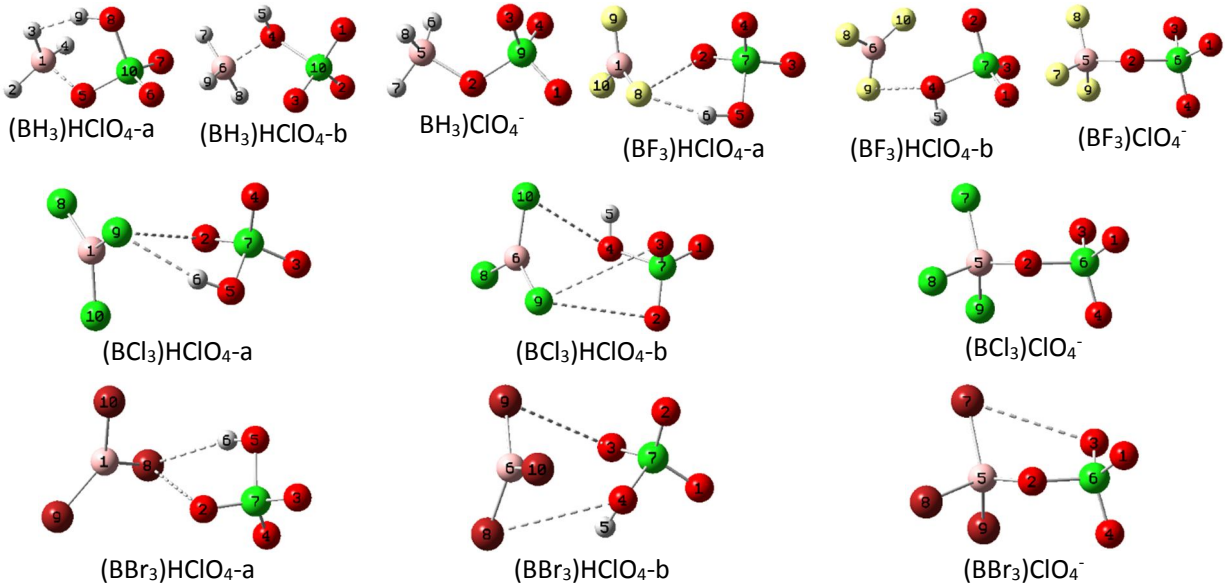


Figure S2. Numbering of atoms of $(BX_3)HClO_4$ used in Table S6. The dotted lines are interactions predicted by AIM.

Table S7a. The calculated relative abundance of $(BH_3)_nHClO_4$ clusters at different pressure of BH_3 and 298 K.

Pressure (atm)	%$HClO_4$	%$(BH_3)HClO_4$	%$(BH_3)_2HClO_4$	%$(BH_3)_3HClO_4$
10^{-12}	~100	8.45×10^{-14}	6.54×10^{-22}	9.22×10^{-38}
10^{-11}	~100	8.45×10^{-13}	6.54×10^{-20}	9.22×10^{-35}
10^{-10}	~100	8.45×10^{-12}	6.54×10^{-18}	9.22×10^{-32}
10^{-9}	~100	8.45×10^{-10}	6.54×10^{-16}	9.22×10^{-29}
10^{-8}	~100	8.45×10^{-12}	6.54×10^{-14}	9.22×10^{-26}
10^{-7}	~100	8.45×10^{-9}	6.54×10^{-12}	9.22×10^{-23}
10^{-6}	99.9999	8.45×10^{-8}	6.5403×10^{-10}	9.2218×10^{-20}
10^{-5}	99.9999	8.45×10^{-7}	6.5403×10^{-8}	9.2218×10^{-17}
10^{-4}	99.9999	8.45×10^{-6}	6.5403×10^{-6}	9.2218×10^{-14}
10^{-3}	99.9992	8.4499×10^{-5}	6.5402×10^{-4}	9.2211×10^{-11}
10^{-2}	99.9337	8.4499×10^{-4}	0.06535	9.2157×10^{-8}
10^{-1}	93.8536	7.9306×10^{-3}	6.1383	8.6550×10^{-5}
1	13.2589	0.01120	86.7176	0.01222

Table S7b. The calculated relative abundance of $(BH_3)_nHClO_4$ clusters at different pressure of BH_3 and 200 K.

Pressure (atm)	%$HClO_4$	%$(BH_3)HClO_4$	%$(BH_3)_2HClO_4$	%$(BH_3)_3HClO_4$
10^{-12}	~100	1.9892×10^{-11}	1.5448×10^{-13}	5.9649×10^{-28}
10^{-11}	~100	1.9892×10^{-10}	1.5448×10^{-11}	5.9649×10^{-25}
10^{-10}	~100	1.9892×10^{-9}	1.5448×10^{-9}	5.9649×10^{-22}
10^{-9}	~100	1.9892×10^{-8}	1.5448×10^{-7}	5.9649×10^{-19}
10^{-8}	~100	1.9892×10^{-7}	1.5448×10^{-5}	5.9649×10^{-16}
10^{-7}	99.9984	1.9892×10^{-6}	1.5448×10^{-3}	5.9648×10^{-13}
10^{-6}	99.8457	1.9861×10^{-5}	0.1542	5.9557×10^{-10}
10^{-5}	86.6184	1.7230×10^{-4}	13.3814	5.1667×10^{-7}
10^{-4}	6.0795	1.2093×10^{-4}	93.9203	3.6263×10^{-5}
10^{-3}	6.4688×10^{-2}	1.2868×10^{-5}	99.9349	3.8585×10^{-4}
10^{-2}	6.4727×10^{-4}	1.2875×10^{-6}	99.9954	3.8609×10^{-3}
10^{-1}	6.4705×10^{-6}	1.2871×10^{-7}	99.9613	3.8596×10^{-2}
1	6.4481×10^{-8}	1.2826×10^{-8}	99.6153	0.3846

Table S8a. The calculated relative abundance of $(BF_3)_nHClO_4$ clusters at different pressure of BF_3 and 298 K.

Pressure (atm)	%$HClO_4$	%$(BF_3)HClO_4$	%$(BF_3)_2HClO_4$	%$(BF_3)_3HClO_4$
10^{-12}	~100	3.56×10^{-14}	1.8405×10^{-30}	1.2423×10^{-47}
10^{-11}	~100	3.56×10^{-13}	1.8405×10^{-28}	1.2423×10^{-44}
10^{-10}	~100	3.56×10^{-12}	1.8405×10^{-26}	1.2423×10^{-41}
10^{-9}	~100	3.56×10^{-11}	1.8405×10^{-24}	1.2423×10^{-38}
10^{-8}	~100	3.56×10^{-10}	1.8405×10^{-22}	1.2423×10^{-35}
10^{-7}	~100	3.56×10^{-9}	1.8405×10^{-20}	1.2423×10^{-32}
10^{-6}	~100	3.56×10^{-8}	1.8405×10^{-18}	1.2423×10^{-29}
10^{-5}	99.9999	3.56×10^{-7}	1.8405×10^{-16}	1.2423×10^{-26}
10^{-4}	99.9999	3.5599×10^{-6}	1.8405×10^{-14}	1.2423×10^{-23}
10^{-3}	99.9999	3.5599×10^{-5}	1.8405×10^{-12}	1.2423×10^{-20}
10^{-2}	99.9996	3.5599×10^{-4}	1.8405×10^{-10}	1.2423×10^{-17}
10^{-1}	99.9964	3.5598×10^{-3}	1.8404×10^{-8}	1.2423×10^{-14}
1	99.9644	0.03558	1.8398×10^{-6}	1.2419×10^{-11}
50	98.2466	1.7487	4.5206×10^{-3}	1.5257×10^{-6}

Table S8b. The calculated relative abundance of $(BF_3)_nHClO_4$ clusters at different pressure of BF_3 and 200 K.

Pressure (atm)	%$HClO_4$	%$(BF_3)HClO_4$	%$(BF_3)_2HClO_4$	%$(BF_3)_3HClO_4$
10^{-12}	~100	1.1501×10^{-12}	5.1118×10^{-28}	1.9612×10^{-44}
10^{-11}	~100	1.1501×10^{-11}	5.1118×10^{-26}	1.9612×10^{-41}
10^{-10}	~100	1.1501×10^{-10}	5.1118×10^{-24}	1.9612×10^{-38}
10^{-9}	~100	1.1501×10^{-9}	5.1118×10^{-22}	1.9612×10^{-35}
10^{-8}	~100	1.1501×10^{-8}	5.1118×10^{-20}	1.9612×10^{-32}
10^{-7}	~100	1.1501×10^{-7}	5.1118×10^{-18}	1.9612×10^{-29}
10^{-6}	~100	1.1501×10^{-6}	5.1118×10^{-16}	1.9612×10^{-26}
10^{-5}	~100	1.1501×10^{-5}	5.1118×10^{-14}	1.9612×10^{-23}
10^{-4}	99.9999	1.1501×10^{-4}	5.1118×10^{-12}	1.9612×10^{-20}
10^{-3}	99.9999	1.1501×10^{-3}	5.1117×10^{-10}	1.9612×10^{-17}
10^{-2}	99.9884	1.1500×10^{-2}	5.1112×10^{-8}	1.9612×10^{-14}
10^{-1}	99.8851	0.11488	5.1059×10^{-6}	1.9589×10^{-11}
1	98.8624	1.1370	5.0536×10^{-6}	1.9389×10^{-8}
50	62.9773	36.2162	0.80482	1.5439×10^{-3}

Table S9a. The calculated relative abundance of $(BCl_3)_nHClO_4$ clusters at different pressure of BCl_3 and 298 K.

Pressure (atm)	%$HClO_4$	%$(BCl_3)HClO_4$	%$(BCl_3)_2HClO_4$	%$(BCl_3)_3HClO_4$
10^{-12}	~100	9.74×10^{-15}	1.1103×10^{-30}	7.3283×10^{-48}
10^{-11}	~100	9.74×10^{-14}	1.1103×10^{-28}	7.3283×10^{-45}
10^{-10}	~100	9.74×10^{-13}	1.1103×10^{-26}	7.3283×10^{-42}
10^{-9}	~100	9.74×10^{-12}	1.1103×10^{-24}	7.3283×10^{-39}
10^{-8}	~100	9.74×10^{-11}	1.1103×10^{-22}	7.3283×10^{-36}
10^{-7}	~100	9.74×10^{-10}	1.1103×10^{-20}	7.3283×10^{-33}
10^{-6}	~100	9.74×10^{-9}	1.1103×10^{-18}	7.3283×10^{-30}
10^{-5}	99.9999	9.74×10^{-8}	1.1103×10^{-16}	7.3283×10^{-27}
10^{-4}	99.9999	9.7399×10^{-7}	1.1103×10^{-14}	7.3283×10^{-24}
10^{-3}	99.9999	9.7399×10^{-6}	1.1103×10^{-12}	7.33283×10^{-21}
10^{-2}	99.9999	9.7399×10^{-5}	1.1103×10^{-10}	7.3283×10^{-18}
10^{-1}	99.9990	9.7399×10^{-4}	1.1103×10^{-8}	7.3283×10^{-15}
1	99.9902	9.7390×10^{-3}	1.1102×10^{-6}	7.3276×10^{-12}
1.7	99.9834	0.01655	3.2084×10^{-6}	3.5998×10^{-11}

Table S9b. The calculated relative abundance of $(BCl_3)_nHClO_4$ clusters at different pressure of BCl_3 and 200 K.

Pressure (atm)	%$HClO_4$	%$(BCl_3)HClO_4$	%$(BCl_3)_2HClO_4$	%$(BCl_3)_3HClO_4$
10^{-12}	~100	1.0732×10^{-13}	6.4023×10^{-29}	3.9457×10^{-45}
10^{-11}	~100	1.0732×10^{-12}	6.4023×10^{-27}	3.9457×10^{-42}
10^{-10}	~100	1.0732×10^{-11}	6.4023×10^{-25}	3.9457×10^{-39}
10^{-9}	~100	1.0732×10^{-10}	6.4023×10^{-23}	3.9457×10^{-36}
10^{-8}	~100	1.0732×10^{-9}	6.4023×10^{-21}	3.9457×10^{-33}
10^{-7}	~100	1.0732×10^{-8}	6.4023×10^{-19}	3.9457×10^{-30}
10^{-6}	~100	1.0732×10^{-7}	6.4023×10^{-17}	3.9457×10^{-27}
10^{-5}	~100	1.0732×10^{-6}	6.4023×10^{-15}	3.9457×10^{-24}
10^{-4}	99.9999	1.0732×10^{-5}	6.4023×10^{-13}	3.9457×10^{-21}
10^{-3}	99.9998	1.0732×10^{-4}	6.4023×10^{-11}	3.9457×10^{-18}
10^{-2}	99.9989	1.0732×10^{-3}	6.4023×10^{-9}	3.9457×10^{-15}
10^{-1}	99.9892	1.0731×10^{-2}	6.4017×10^{-7}	3.9453×10^{-12}
1	99.8927	0.10721	6.3955×10^{-5}	3.9414×10^{-9}
1.7	99.8177	0.1821	1.8469×10^{-4}	1.9349×10^{-8}

Table S10a. The calculated relative abundance of $(BBr_3)_nHClO_4$ clusters at different pressure of BBr_3 and 298 K.

Pressure (atm)	$\%HClO_4$	$\%(BBr_3)HClO_4$	$\%(BBr_3)_2HClO_4$	$\%(BBr_3)_3HClO_4$
10^{-12}	~100	4.11×10^{-14}	1.6809×10^{-29}	1.5818×10^{-45}
10^{-11}	~100	4.11×10^{-13}	1.6809×10^{-27}	1.5818×10^{-42}
10^{-10}	~100	4.11×10^{-12}	1.6809×10^{-25}	1.5818×10^{-39}
10^{-9}	~100	4.11×10^{-11}	1.6809×10^{-23}	1.5818×10^{-36}
10^{-8}	~100	4.11×10^{-10}	1.6809×10^{-21}	1.5818×10^{-33}
10^{-7}	~100	4.11×10^{-9}	1.6809×10^{-19}	1.5818×10^{-30}
10^{-6}	~100	4.11×10^{-8}	1.6809×10^{-17}	1.5818×10^{-27}
10^{-5}	~100	4.11×10^{-7}	1.6809×10^{-15}	1.5818×10^{-24}
10^{-4}	99.9999	4.1099×10^{-6}	1.6809×10^{-13}	1.5818×10^{-21}
10^{-3}	99.9999	4.1099×10^{-5}	1.6809×10^{-11}	1.5818×10^{-18}
10^{-2}	99.9995	4.1099×10^{-4}	1.6809×10^{-9}	1.5818×10^{-15}
10^{-1}	99.9958	4.1098×10^{-3}	1.6809×10^{-7}	1.5817×10^{-12}
0.13	99.9946	5.3427×10^{-3}	2.8407×10^{-7}	3.4750×10^{-12}
1	99.9589	0.041083	1.6803×10^{-5}	1.5811×10^{-9}

Table S10b. The calculated relative abundance of $(BBr_3)_nHClO_4$ clusters at different pressure of BBr_3 and 200 K.

Pressure (atm)	$\%HClO_4$	$\%(BBr_3)HClO_4$	$\%(BBr_3)_2HClO_4$	$\%(BBr_3)_3HClO_4$
10^{-12}	~100	6.8495×10^{-13}	8.3325×10^{-27}	1.8195×10^{-41}
10^{-11}	~100	6.8495×10^{-12}	8.3325×10^{-25}	1.8195×10^{-38}
10^{-10}	~100	6.8495×10^{-11}	8.3325×10^{-23}	1.8195×10^{-35}
10^{-9}	~100	6.8495×10^{-10}	8.3325×10^{-21}	1.8195×10^{-32}
10^{-8}	~100	6.8495×10^{-9}	8.3325×10^{-19}	1.8195×10^{-29}
10^{-7}	~100	6.8495×10^{-8}	8.3325×10^{-17}	1.8195×10^{-26}
10^{-6}	~100	6.8495×10^{-7}	8.3325×10^{-15}	1.8195×10^{-23}
10^{-5}	99.9999	6.8495×10^{-6}	8.3325×10^{-13}	1.8195×10^{-20}
10^{-4}	99.9999	6.8495×10^{-5}	8.3325×10^{-11}	1.8195×10^{-17}
10^{-3}	99.9993	6.8494×10^{-4}	8.3325×10^{-9}	1.8195×10^{-14}
10^{-2}	99.9931	6.8490×10^{-3}	8.3319×10^{-7}	1.8194×10^{-11}
10^{-1}	99.9314	6.8448×10^{-2}	8.3268×10^{-5}	1.8183×10^{-8}
0.13	99.9108	0.08896	1.4069×10^{-4}	3.9940×10^{-8}
1	99.3114	0.6802	8.2751×10^{-3}	1.8070×10^{-5}

Table S11a. The calculated relative abundance of $(B(OH)_3)_nHClO_4$ clusters at different pressure of $B(OH)_3$ and 298 K.

Pressure (atm)	%$HClO_4$	%$(B(OH)_3)HClO_4$	%$(B(OH)_3)_2HClO_4$	%$(B(OH)_3)_3HClO_4$
10^{-12}	~100	9.29×10^{-10}	2.1645×10^{-21}	8.7881×10^{-34}
10^{-11}	~100	9.29×10^{-9}	2.1645×10^{-19}	8.7881×10^{-31}
10^{-10}	~100	9.29×10^{-8}	2.1645×10^{-17}	8.7881×10^{-28}
2×10^{-9}	~100	1.8579×10^{-6}	8.6582×10^{-15}	7.0305×10^{-24}
10^{-8}	~100	9.29×10^{-6}	2.1645×10^{-13}	8.7881×10^{-22}
10^{-7}	99.9999	9.2899×10^{-5}	2.1645×10^{-11}	8.7881×10^{-19}
10^{-6}	99.9999	9.2899×10^{-4}	2.1645×10^{-9}	8.7880×10^{-16}
10^{-5}	99.9907	9.2891×10^{-3}	2.1643×10^{-7}	8.7873×10^{-13}
10^{-4}	99.9071	0.09281	2.1625×10^{-5}	8.7799×10^{-10}
10^{-3}	99.0774	0.9204	2.1446×10^{-3}	8.7070×10^{-7}
10^{-2}	91.3180	8.4834	0.1976	8.0251×10^{-4}
10^{-1}	46.4199	43.1241	10.0479	0.4079
1	2.4555	22.8122	53.1524	21.5798

Table S11b. The calculated relative abundance of $(B(OH)_3)_nHClO_4$ clusters at different pressure of $B(OH)_3$ and 200 K.

Pressure (atm)	%$HClO_4$	%$(B(OH)_3)HClO_4$	%$(B(OH)_3)_2HClO_4$	%$(B(OH)_3)_3HClO_4$
2×10^{-19}	~100	3.8152×10^{-12}	8.2309×10^{-27}	3.9666×10^{-42}
10^{-12}	~100	1.9076×10^{-5}	2.0577×10^{-13}	4.9583×10^{-22}
10^{-11}	99.9998	1.9076×10^{-4}	2.0577×10^{-11}	4.9583×10^{-19}
10^{-10}	99.9981	1.9075×10^{-3}	2.0577×10^{-9}	4.9582×10^{-16}
2×10^{-9}	99.9618	3.8138×10^{-2}	8.2278×10^{-7}	3.9651×10^{-12}
10^{-8}	99.8095	0.19040	2.0538×10^{-5}	4.9488×10^{-10}
10^{-7}	98.1261	1.8718	2.0191×10^{-3}	4.8654×10^{-7}
10^{-6}	83.8345	15.9925	0.1725	4.1567×10^{-4}
10^{-5}	32.0681	61.1741	6.5987	0.1590
10^{-4}	2.1924	41.8230	45.1138	10.8706
10^{-3}	1.3873×10^{-2}	2.6466	28.5486	68.7808
10^{-2}	1.9357×10^{-5}	3.6926×10^{-2}	3.9832	95.9798
10^{-1}	2.0084×10^{-8}	3.8314×10^{-4}	0.4133	99.5863
1	2.0159×10^{-11}	3.8457×10^{-6}	4.1483×10^{-2}	99.9585